

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月29日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-094681

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-094681]

出願人
Applicant(s):

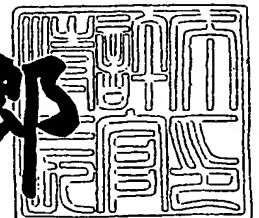
理化学研究所

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3033403

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-9747

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/602
C08F 4/52
C08F 36/04

【発明の名称】 触媒組成物

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 会田 昭二郎

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 侯 召民

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 若槻 康雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000006792

 【氏名又は名称】 理化学研究所

【代理人】

 【識別番号】 100089244

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 遠山 勉

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090516

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松倉 秀実

【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 0 3 - 3 6 6 9 - 6 5 7 1

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012092

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(

A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$

(式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す）で示されるメタロセン型錯体、及び

(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物。

【請求項2】 メタロセン型錯体がサマリウム錯体である請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】 イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートから選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2に記載の触媒組成物。

【請求項4】 アルミノキサンがメチルアルミノキサン及び／又はモディファイドメチルアルミノキサンである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項5】 さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物及び溶媒の存在下で共役ジエンを重合する方法。

【請求項 8】 溶媒がシクロヘキサンである請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体。

【請求項 10】 重合体のマイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が97.0 mol%以上であり、分子量分布が M_w/M_n が2.00以下である請求項 9 に記載の重合体。

【請求項 11】 共役ジエン重合体であって、そのマイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が97.0 mol%以上であり、分子量分布 M_w/M_n が2.00以下である共役ジエン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は共役ジエン重合用の触媒組成物に関するものである。また、本発明は、該触媒組成物を用いた共役ジエン重合体の製造方法及び該製造方法により得られる新規な共役ジエン重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高いシス1,4結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている (End. Ing. Chem., 48, 784, 1956; 特公昭37-8198号公報参照)。

【0003】

一方、更に高いシス1,4結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった (Makromol. Chem.

Suppl, 4, 61, 1981; J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980; 独
 国特許出願2,848,964号; Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980; Rubber Chem. Techno
 1., 58, 117, 1985などを参照)。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と
 有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が高いシス1,4結合含有率と優
 れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工
 業化されている (Macromolecules, 15, 230, 1982; Makromol. Chem., 94, 119,
 1981を参照)。

【0004】

近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度な
 ものとなっており、更に高い熱的特性（熱安定性等）・機械的特性（引張り弾性
 率、曲げ弾性率等）を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた
 。この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い
 重合活性を有する触媒を用いて、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高
 く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。

【0005】

本発明者らは、先に、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオ
 ンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒
 とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重
 合することができること、及び上記の重合用触媒組成物を用いることにより、ミ
 クロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い
 共役ジエン重合体を製造できることを見出した（特開2000-313710号を参照）。

しかしながら、共役ジエン重合体のマイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量
 がさらに高く、かつ分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造する方法の開発が
 望まれている。

また、トルエンなどの有機溶媒は生体に対して毒性があることが知られており
 、生体に対して毒性のない有機溶媒を用いて、上記のような特徴を有する共役ジ
 エン重合体を製造する方法の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、共役ジエンの重合用触媒を提供することにある。より具体的には、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒を提供することにある。また、本発明の別の課題は、上記の特徴を有する重合体及びその製造方法を提供することにある。本発明のさらに別の課題は、上記の特徴を有する重合体の製造方法であって、毒性の少ない有機溶媒存在下で反応を行う製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重合することができること、上記の重合用触媒組成物を用いることにより、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できること、及び上記の重合用触媒組成物を用いて、シクロヘキサン存在下でマイクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0008】

すなわち本発明は、共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$ （式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す）で示されるメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物を提供するものである。この発明の好ましい態様によれ

ば、メタロセン型錯体がサマリウム錯体である上記触媒組成物；イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートから選ばれる1種又は2種以上である上記触媒組成物；アルミノキサンがメチルアルミノキサン及び／又はモディファイドメチルアルミノキサンである上記触媒組成物；及び、さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む上記触媒組成物が提供される。

【0009】

また、別の観点からは、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法；上記重合用触媒組成物及びシクロヘキサンなどの溶媒の存在下で共役ジエンを重合する方法；及び、上記方法により共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体が提供される。これらの発明に加えて、ミクロ構造におけるシス1,4構造の含有量が80.0 mol%以上、好ましくは90.0 mol%以上、より好ましくは95.0 mol%以上、特に好ましくは98.0 mol%以上であり、かつ分子量分布 M_w/M_n が2.50以下、好ましくは2.20以下、より好ましくは2.00以下、さらに好ましくは1.90以下、特に好ましくは1.80以下である重合体が提供される。この重合体は、上記の重合用触媒組成物の存在下あるいは上記の重合用触媒組成物及びシクロヘキサンなどの溶媒存在下で共役ジエンを重合することによって製造することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のメタロセン型錯体としては、例えば、一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$ （式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3

の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す）で示される2価又は3価の希土類金属化合物が挙げられる。

【0011】

上記一般式(I)において $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ が示す置換シクロペンタジエニル基の $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。ただし、すべてのRがメチル基の場合を除く。

aが2、又は3である場合には、2又は3個の置換シクロペンタジエニル基はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、b又はcが2である場合には、2個のX又はLはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0012】

上記一般式(I)において、Mが示す希土類金属としては、周期律表中の原子番号57から71の元素を用いることができる。希土類金属の具体例としては、例えば、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができる、これらのうちサマリウムが好ましい。

【0013】

置換シクロペンタジエニル基において、置換基 $R^1 \sim R^5$ の種類、及び置換位置は特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などを挙げることができる。 $R^1 \sim R^5$ はXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、Rどうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

【0014】

置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、1-エチル-2,3,4,5-

テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソプロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ノルマルブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリエチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリイソプロピルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

好ましくは、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソプロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ノルマルブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。

【0015】

Xが表わすアルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基などのアリアルオキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

【0016】

Xが表わすチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオン-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基などのアリー

ルチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

【0017】

Xが表わすアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基などのアリアルアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

【0018】

Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。

【0019】

Xが表す炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基などのほか、フリル基、テトラヒドロフリル基などの酸素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基、テトラヒドロフリル基などが好ましい。

【0020】

Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

【0021】

Lが示すルイス塩基性化合物としては、対電子をもって金属に配位できるルイス塩基性の化合物であれば特に限定されず、無機化合物又は有機化合物のいずれ

であってもよい。ルイス塩基性化合物として、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物、シリルオキシ化合物などを用いることができるが、これらに限定されることはない。

【0022】

式(I)で表される希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ビステトラメチルエチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、ビステトラメチルイソプロピルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、ビステトラメチルノルマルブチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、又はビステトラメチルトリメチルシリルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウムなどが挙げられる。

【0023】

助触媒として用いられるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなるものであれば特に限定されないが、例えば、上記希土類金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物などを挙げることができる。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラキス（モノフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニル，ペンタフルオロフェニル）ボレート、[トリス（ペンタフルオロフェニル），フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0024】

カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチル

フェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0025】

該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物は1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

【0026】

助触媒として用いられるアルミノキサンとしては、例えば、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものを用いることができ、より具体的には、一般式 $(-Al(R')O-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサンを用いることができる。上記式において、 R' は炭素数1～10の炭化水素基であり、該炭化水素基はハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換

されていてもよい。 n は重合度を示し、好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。 R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサン为原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。特に好ましいのはトリメチルアルミニウムを原料として用いたメチルアルミノキサンである。トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたモディファイドメチルアルミノキサンも好適に用いることができる。このようなアルミノキサンは、市販されているものを用いてもよく、例えば、東ソー・ファインケム社から販売されているMMAO等を用いることができる。アルミノキサンは1種を用いてもよく、2種以上を組合わせてもよい。また、助触媒として用いる場合、アルミノキサンを単独で用いてもよく、イオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

【0027】

本発明の触媒組成物は、上記の成分(A)及び(B)を含み、さらに成分(C)として周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含んでいてもよい。有機金属化合物として、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。より具体的には、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどを用いることができる。さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物を用いてもよい。これらの有機金属化合物は1種を用いて

もよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0028】

本発明の触媒組成物における上記成分(A)及び(B)の配合割合は、重合すべきモノマーの種類、及び反応の種類や条件に応じて適宜選択することが可能である。一般的には、希土類金属化合物とアルミノキサンとを含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を1：1～1：10000、好ましくは1：10～1：1000、さらに好ましくは1：50～1：500程度にすることができる。希土類金属化合物とイオン性化合物とを含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を1：0.1～1：1000、好ましくは1：0.2～1：500、さらに好ましくは1：0.5～1：50程度にすればよい。また、成分(C)を含む触媒組成物では、希土類金属化合物と成分(C)との配合割合（モル比）は、例えば、1：0.1～1：1000、好ましくは1：0.5～1：100、さらに好ましくは1：1～1：50程度である。

【0029】

本発明の重合方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分は1種を用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】

本発明の重合方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。本発明に用いる溶媒としては、生体に対する毒

性を有さないものが好ましく、これらのうち、シクロヘキサンが好ましい。溶媒は1種を用いてもよいが、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0031】

本発明の重合方法における重合温度は、例えば-100～100℃の範囲、好ましくは-50～80℃の範囲である。重合時間は、例えば1分～12時間程度であり、好ましくは5分～5時間程度である。もっとも、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒組成物の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を反応系から分離することができる。本発明の重合体のミクロ構造におけるシス構造の含有量は、通常は80.0 mol%以上であり、好ましくは90.0 mol%以上、より好ましくは95.0 mol%以上、特に好ましくは98.0 mol%以上である。また、分子量分布に関しては、 M_w/M_n が2.50以下、好ましくは2.20以下、より好ましくは2.00以下、さらに好ましくは1.90以下、特に好ましくは1.80以下である。本発明の重合体は、高い熱的特性（熱安定性等）と機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

【0032】

本発明の重合体は、ミクロ構造においてシス構造の含有量が高く、熱的・機械的特性において高性能である。シス構造の含有量を数%でも向上させることは、工業的に高分子を製造する場合において、大変有意義である。

【0033】

本発明の重合体のミクロ構造におけるシス構造の含有量は、重合体を ^1H NMR及び ^{13}C NMRにより分析し、得られたピークの積分比から算出することができる。

【0034】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中のポリブタジエンのミクロ構造は、 ^1H NMRおよび ^{13}C NMRにより得られたピーク [^1H NMR: δ 4.8-5.0 (1,2-ビニ

ルユニットの $=CH_2$)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの $-CH=$ と1,2-ビニルユニットの $-CH=$)、 ^{13}C NMR: δ 27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、113.8-114.8と143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット)]の積分比から算出した。また、重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn) は、GPCによりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

【0035】

【実施例1】

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した100 ml耐圧ガラスボトルに、触媒としてビステトラメチルエチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4Et)_2Sm(THF)_2]$ (THF:テトラヒドロフランサマリウム) を0.025 mmol仕込み、シクロヘキサン40 mlに溶解させた。次いで、MMAO (東ソー・ファインケム社より販売されているトルエン可溶性アルミノキサン) をAl/S_m=200元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを2.7 g仕込み、50℃で20分間重合を行った。重合後、BHT [2,6-ビス (t-ブチル) -4-メチルフェノール] の10 wt%のメタノール溶液10 mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60℃で真空乾燥した。得られた重合体の収率は67 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が97.3 mol%で、数平均分子量は567,100であり、Mw/Mnは1.87であった。

【0036】

【実施例2】

実施例1において、触媒としてビステトラメチルイソプロピルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4iPr)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は100 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が98.9 mol%で、数平均分子量は669,700であり、Mw/Mnは1.99であった。

【0037】

【実施例3】

実施例1において、触媒としてビステトラメチルノルマルブチルシクロペンタ

ジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4nBu)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は86 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が97.1 mol%で、数平均分子量は438,200であり、 Mw/Mn は1.87であった。

【0038】

【実施例4】

実施例1において、触媒としてビステトラメチルトリメチルシリルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4TMS)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は100 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.4 mol%で、数平均分子量は419,300であり、 Mw/Mn は1.89であった。

【0039】

【比較例1】

実施例1において、触媒としてビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム $[(Cp^*)_2Sm(THF)_2]$ (Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子) を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は95.2 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が96.5 mol%で、数平均分子量は549,600であり、 Mw/Mn は1.90であった。

【0040】

【発明の効果】

本発明の触媒組成物を用いると、マイクロ構造におけるシス1,4-構造の含量が極めて高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒を提供する。

【解決手段】 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：（

A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$

（式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す）で示されるメタロセン型錯体、及び

(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006792]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県和光市広沢2番1号
氏 名	理化学研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.